

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>A61K 7/42</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/09943</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. März 1999 (04.03.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05186		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 17. August 1998 (17.08.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 36 906.5 25. August 1997 (25.08.97) DE 197 41 911.9 25. September 1997 (25.09.97) DE 198 10 889.3 13. März 1998 (13.03.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANSMANN, Achim [DE/DE]; Kirchberg 25, D-40699 Erkrath (DE). FABRY, Bernd [DE/DE]; Danziger Strasse 31, D-41352 Korschen- broich (DE). HENSEN, Hermann [DE/DE]; Rathmacherweg 13, D-42781 Haan (DE).			
(54) Title: SUNSCREENING AGENT CONTAINING FATTY ACID POLYGLYCOL ESTER SULPHATES			
(54) Bezeichnung: SONNENSCHUTZMITTEL ENTHALTEND FETTSÄUREPOLYGLYCOLESTERSULFATE			
(57) Abstract  New suncreening agents, preferably in the form of oil-in-water microemulsions, contain (a) fats; (b) fatty acid polyglycol ester sulphates; and (c) UV filters. These agents are characterised by high transparency and phase stability, as well as special cosmetic skin compatibility.			
(57) Zusammenfassung  Es werden neue Sonnenschutzmittel vorzugsweise in Form von O/W-Mikroemulsionen vorgeschlagen, enthaltend (a) Ölkörper, (b) Fettsäurepolyglycolestersulfate und (c) UV-Lichtschutzfilter. Die Mittel zeichnen sich durch hohe Transparenz und Phasenstabilität sowie besondere hautkosmetische Verträglichkeit aus.			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Letland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Sonnenschutzmittel

---

### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Sonnenschutzmittel, enthaltend Ölkörper, ausgewählte anionische Emulgatoren und UV-Lichtschutzfilter sowie die Verwendung dieser Mischungen zur Herstellung von Sonnenschutzmitteln.

### Stand der Technik

Die Pigmentierung normaler Haut führt unter dem Einfluß von Sonnenstrahlung zur Bildung von Melaninen. Dabei ruft die Bestrahlung mit langwelligem UV-A Licht die Dunkelung der in der Epidermis bereits vorhandenen Melaninkörper hervor, ohne daß schädigende Folgen zu erkennen sind, während die kurzwellige UV-B Strahlung die Bildung neuen Melanins bewirkt. Ehe das schützende Pigment jedoch gebildet werden kann, unterliegt die Haut der Einwirkung der ungefilterten Strahlung, die je nach Expositionsdauer zu Hautrötungen (Erythemen), Hautentzündungen (Sonnenbrand) oder gar Brandblasen führen kann. Die mit derartigen Hautläsionen verbundenen Belastungen des Organismus, beispielsweise im Zusammenhang mit der Ausschüttung von Histaminen, kann zusätzlich zu Kopfschmerzen, Mattigkeit, Fieber, Herz- und Kreislaufstörungen und dergleichen führen. Für den Verbraucher, der sich vor den schädlichen Aspekten der Sonneneinstrahlung schützen will, bietet der Markt eine Vielzahl von Produkten, bei denen es sich ganz überwiegend um Öle und milchige Emulsionen handelt, die neben einigen Pflegestoffen vor allem UV-Lichtschutzfilter enthalten. Übersichten hierzu finden sich beispielsweise von P.Finkel in *Parf.Kosm.* **76**, 432 (1995) und S.Schauder in *Parf.Kosm.* **76**, 490 (1995).

Dennoch besteht im Markt weiterhin das Bedürfnis nach Produkten mit einem verbesserten Leistungsspektrum. Besonderes Interesse gilt dabei Zubereitungen, die die Einarbeitung von größeren Mengen UV-Lichtschutzfiltern erlauben, ohne daß im Laufe der Lagerung eine Phasentrennung bzw. eine Sedimentation stattfindet. Eine nach der Phaseninversionstemperaturmethode hergestellte Formulierung, wie beispielsweise in der Europäischen Patentanmeldung **EP-A1 066 144** (L'Oreal) beschrieben, neigt

bei der Einarbeitung von größeren Mengen Titandioxid sehr rasch zur Ausscheidung des dispergierten Feststoffes. Ein weiteres Problem besteht darin, daß viele UV-Lichtschutzfilter mit den weiteren Bestandteilen der Rezeptur in Wechselwirkung treten können, was zu einer chemischen Reaktion und ebenfalls zu einer Abnahme der Lagerbeständigkeit führt. Schließlich wünscht der Verbraucher transparente Formulierungen, die auch gegenüber sehr empfindlicher Haut eine hohe hautkosmetische Verträglichkeit aufweisen. Die komplexe Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, Sonnenschutzmittel zur Verfügung zu stellen, die sich gleichzeitig durch besondere Phasenstabilität, Lagerbeständigkeit, Transparenz und Verträglichkeit gegenüber empfindlicher Haut auszeichnen.

### Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Sonnenschutzmittel, enthaltend

- (a) Ölkörper,
- (b) Fettsäurepolyglycolestersulfate und
- (c) UV-Lichtschutzfilter.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Zubereitungen der geschilderten Art, vorzugsweise in Form von O/W-Mikroemulsionen, selbst bei Einarbeitung größerer Mengen UV-Lichtschutzmittel äußerst lagerbeständig sind und sich durch eine besonders hohe hautkosmetische Verträglichkeit auszeichnen. Aufgrund ihrer Feinteiligkeit sind sie zudem transparent, was zum ästhetischen Erscheinungsbild der Produkte beiträgt. Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß besonders vorteilhafte Zubereitungen erhalten werden, wenn man als Emulgatoren Mischungen von (b1) Fettsäurepolyglycolestersulfaten und (b2) Fettsäuremonoglycerid(ether)sulfaten, Alkylethersulfaten, und/oder Alkyloligoglucosiden im Gewichtsverhältnis 10 : 90 bis 90 : 10 und vorzugsweise 25 : 75 bis 75 : 25 einsetzt.

### Ölkörper

Als Ölkörper kommen Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>-Carbonsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, Ester von linearen C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, Ester von C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren

mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), Dialkylether, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht. Als Ölkörper können ferner auch Siliconverbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, alkyl- und/oder glykosidmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Die Ölkörper können in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 75 und insbesondere 10 bis 50 Gew.-% - bezogen auf den nicht-wässrigen Anteil - enthalten sein.

#### Fettsäurepolyglycolestersulfate

Fettsäurepolyglycolestersulfate werden durch Sulfatierung der entsprechenden Fettsäurepolyglycol-ester hergestellt. Diese wiederum sind nach den einschlägigen präparativen Verfahren der organischen Chemie erhältlich. Hierzu wird Ethylenoxid, Propylenoxid oder deren Gemisch - in random- oder Blockverteilung - an die entsprechenden Fettsäuren angelagert, wobei diese Reaktion säurekatalysiert, vorzugsweise aber in Gegenwart von Basen, wie z.B. Natriummethylat oder calciniertem Hydrotalcit erfolgt. Wird ein Alkoxylierungsgrad von 1 gewünscht, können die Zwischenprodukte auch durch Veresterung der Fettsäuren mit einem entsprechenden Alkylenglycol hergestellt werden. Die Sulfatierung der Fettsäurepolyglycolester kann in an sich bekannter Weise mit Chlorsulfonsäure, Amidosulfonsäure oder vorzugsweise gasförmigem Schwefeltrioxid durchgeführt werden, wobei das molare Einsatzverhältnis zwischen Fettsäurepolyglycolester und Sulfatierungsmittel im Bereich von 1 : 0,95 bis 1 : 1,2, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 1,1 und die Reaktionstemperatur 30 bis 80 und vorzugsweise 50 bis 60°C betragen kann. Es ist ferner möglich, die Fettsäurepolyglycolester zu untersulfatieren, d.h. deutlich weniger Sulfatierungsmittel einzusetzen, als dies für eine vollständige Umsetzung stöchiometrisch erforderlich wäre. Wählt man beispielsweise molare Einsatzmengen von Fettsäurepolyglycolester zu Sulfatierungsmittel von 1 : 0,5 bis 1 : 0,95 werden Mischungen von Fettsäurepolyglycolestersulfaten und Fettsäurepolyglycolestem erhalten, die für eine ganze Reihe von Anwendungen ebenfalls vorteilhaft sind. Um eine Hydrolyse zu vermeiden ist es dabei sehr wichtig, die Neutralisation bei einem pH-Wert im Bereich von 5 bis 9, vorzugsweise 7 bis 8 durchzuführen. Typische Beispiele für geeignete Ausgangsstoffe sind die Anlagerungsprodukte von 1 bis 3 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, vorzugsweise aber die Addukte mit 1 Mol Ethylenoxid oder 1 Mol Propylenoxid an Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Linsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mi-

sungen, die dann wie oben beschrieben sulfatiert und neutralisiert werden. Vorzugsweise werden Fettsäurepolyglycolstersulfate der Formel (I) eingesetzt, in der R<sup>1</sup>CO für einen Acylrest mit 12 bis 14 bzw. 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, x für durchschnittlich 1 oder 2, AO für eine CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-Gruppe und X für Natrium oder Ammonium steht, wie beispielsweise Laurinsäure+1EO-sulfat-Natriumsalz, Laurinsäure+1EO-sulfat-Ammoniumsalz, Kokosfettsäure+1EO-sulfat-Natriumsalz, Kokosfettsäure+1EO-sulfat-Ammoniumsalz, Talgfettsäure+1EO-sulfat-Natriumsalz, Talgfettsäure+1EO-sulfat-Ammoniumsalz sowie deren Mischungen. Der Anteil der Fettsäurepolyglycolstersulfate liegt üblicherweise - bezogen auf den nicht wässrigen Teil - bei 10 bis 90, vorzugsweise 25 bis 75 und insbesondere 40 bis 60 Gew.-%.

#### Monoglycerid(ether)sulfate

Monoglyceridsulfate und Monoglyceridethersulfate, die als anionische Co-Emulgatoren in Betracht kommen, stellen bekannte anionische Tenside dar, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Üblicherweise geht man zu ihrer Herstellung von Triglyceriden aus, die gegebenenfalls nach Ethoxylierung zu den Monoglyceriden umgeestert und nachfolgend sulfatiert und neutralisiert werden. Gleichfalls ist es möglich, die Partialglyceride mit geeigneten Sulfatierungsmitteln, vorzugsweise gasförmiges Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure umzusetzen [vgl. EP-B1 0561825, EP-B1 0561999 (Henkel)]. Die neutralisierten Stoffe können - falls gewünscht - einer Ultrafiltration unterworfen werden, um den Elektrolytgehalt auf ein gewünschtes Maß zu vermindern [DE-A1 4204700 (Henkel)]. Übersichten zur Chemie der Monoglyceridsulfate sind beispielsweise von A.K.Biswas et al. in J.Am.Oil.Chem.Soc. **37**, 171 (1960) und F.U.Ahmed J.Am.Oil.Chem. Soc. **67**, 8 (1990) erschienen. Die im Sinne der Erfindung einzusetzenden Monoglycerid(ether)sulfate folgen vorzugsweise der Formel (II),



in der R<sup>1</sup>CO für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, x, y und z in Summe für 0 oder für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10, und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht. Typische Beispiele für im Sinne der Erfindung geeignete Monoglycerid(ether)sulfate sind die Umsetzungsprodukte von Laurinsäuremonoglycerid, Kokosfettsäuremonoglycerid, Palmitinsäuremonoglycerid, Stearinsäuremonoglycerid, Ölsäuremonoglycerid und Talgfettsäuremonoglycerid sowie deren Ethylenoxidaddukte mit Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure in Form ihrer Natriumsalze. Vorzugsweise werden Monoglyceridsulfate der Formel (II) eingesetzt, in der R<sup>2</sup>CO für einen linearen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht.

Alkylethersulfate

Alkylethersulfate ("Ethersulfate"), die ebenfalls als anionische Co-Emulgatoren in Betracht kommen, stellen bekannte Tenside dar, die großtechnisch durch  $\text{SO}_3^-$ - oder Chlorsulfonsäure (CSA)-Sulfatierung von Fettalkohol- oder Oxoalkoholpolyglycolethern und nachfolgende Neutralisation hergestellt werden. Im Sinne der Erfindung kommen Ethersulfate in Betracht, die der Formel (III) folgen,



in der  $\text{R}^3$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $m$  für Zahlen von 1 bis 10 und  $\text{X}$  für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele sind die Sulfate von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze. Die Ethersulfate können dabei sowohl eine konventionelle als auch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Ethersulfaten auf Basis von Addukten von durchschnittlich 2 bis 3 Mol Ethylenoxid an technische  $\text{C}_{12/14}$ - bzw.  $\text{C}_{12/18}$ -Kokosfettalkoholfractionen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside, die als nichtionische Co-Emulgatoren in Betracht kommen, stellen bekannte Tenside dar, die der Formel (IV) folgen,



in der  $\text{R}^4$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{G}$  für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und  $p$  für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften **EP-A1 0301298** und **WO 90/03977** verwiesen. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucose. Die Indexzahl  $p$  in der allgemeinen Formel (IV) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für

eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte  $p = 1$  bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^4$  kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge  $C_8-C_{10}$  ( $DP = 1$  bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem  $C_8-C_{18}$ -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-%  $C_{12}$ -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer  $C_9/C_{11}$ -Oxoalkohole ( $DP = 1$  bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^4$  kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem  $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Der Anteil der genannten Co-Emulgatoren liegt in Summe üblicherweise - bezogen auf den nicht-wässrigen Teil - bei 5 bis 75, vorzugsweise 10 bis 50 und insbesondere 15 bis 30 Gew.-%.

#### UV-Lichtschutzfilter

Unter **UV-Lichtschutzfiltern** sind organische Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher;
- 4-Aminobenzoesäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester, 2-Cyano-3-phenyl-zimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);



- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester;
- Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyltriazon.
- Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion.

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;
- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-borylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-boryliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion oder 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Pigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage, wie beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk), Bariumsulfat und Zinkstearat. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Superoxid-Dismutase, Tocopherole (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C). Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in *SÖFW-Journal* 122, 543 (1996) zu entnehmen. Der Anteil der Lichtschutzmittel an den erfindungsgemäßen Mitteln liegt - bezogen auf den nicht-wässrigen Anteil - üblicherweise bei 10 bis 90, vorzugsweise 25 bis 75 und insbesondere 40 bis 60 Gew.-%. Die erfindungsgemäßen Mittel als solche können 1 bis 95, vorzugsweise 5 bis 80 und insbesondere 10 bis 60 Gew.-% Wasser enthalten. Werden als Lichtschutzmittel organische Verbindungen eingesetzt, können zur Herstellung der Zubereitungen deren co-emulgierenden Eigenschaften mitgenutzt werden.

### Mikroemulsionen

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegen die Sonnenschutzmittel in Form von Mikroemulsionen, insbesondere O/W-Mikroemulsionen vor. Mikroemulsionen stellen optisch isotrope, thermodynamisch stabile Systeme dar, die Ölkomponenten, Emulgatoren und Wasser enthalten. Das klare bzw. transparente Aussehen der Mikroemulsionen ist eine Folge der geringen Teilchengröße der dispergierten Emulsionströpfchen, die im wesentlichen unter 300, vorzugsweise bei 50 bis 300 nm liegen. Im Bereich zwischen 100 und 300 nm werden dabei feinteilige, in der Durchsicht braunrote und im Auflicht bläulich schimmernde Mikroemulsionen erhalten. Im Bereich unterhalb eines Tröpfchendurchmessers von 100 nm sind Mikroemulsionen klar. Die Herstellung der Mittel erfolgt vorzugsweise in einem Kaltverfahren, bei dem man Ölkörper und Emulgatoren mit Wasser emulgiert und anschließend die UV-Lichtschutzfilter sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe hinzugibt. Durch Zusatz von Wasser und/oder Hydrotropen kann der gewünschte Aktivsubstanzgehalt eingestellt werden.

### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch eine hohe Transparenz und Phasenstabilität bei besonders vorteilhafter hautkosmetischer Verträglichkeit aus. Typische Zubereitungen haben die folgende Zusammensetzung:

- (a) 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% Ölkörper,
- (b) 10 bis 90, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-% Emulgatoren und
- (c) 10 bis 90, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-% UV-Lichtschutzfilter,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen. Innerhalb der genannten Konzentrationsbereiche werden besonders stabile und feinteilige Mikroemulsionen erhalten.

Als weitere Inhaltsstoffe können sie in untergeordneten Mengen weitere, mit den anderen Inhaltsstoffen kompatible Aniontenside enthalten. Typische Beispiele sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate,  $\alpha$ -Methylestersulfonate, Sulfosäuren, Alkylsulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycol-

etherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Mittel können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Co-Emulgatoren, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Wachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Kationpolymere, biogene Wirkstoffe, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten. Als **Co-Emulgatoren** kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (2) C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat, Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat oder Polyglycerinindimerat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C<sub>6/22</sub>-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit), Alkylglucoside (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
- (9) Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate;
- (10) Wollwachsalkohole;
- (11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 1165574 und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin sowie
- (13) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologen-

gemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE 2024051 PS als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C<sub>8/18</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylamino-propyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylamino-propyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8/18</sub>-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12/18</sub>-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als **Perglanzwachse** kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycol-distearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als **Konsistenzgeber** kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete **Verdickungsmittel** sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeeingter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete **kationische Polymere** sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinyl-imidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der **FR 2252840 A** sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als **anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere** kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Typische Beispiele für **Fette** sind Glyceride, als **Wachse** kommen u.a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als **Stabilisatoren** können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter **biogenen Wirkstoffen** sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als **Antischuppenmittel** können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche **Filmbildner** sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als **Quellmittel** für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner **Hydrotrope**, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,

- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Amino Zucker, wie beispielsweise Glucamin.

Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als **Insekten-Repellentien** kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Insect repellent 3535 in Frage, als **Selbstbräuner** eignet sich Dihydroxyaceton.

Als **Parfümöle** seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethyl-phenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydro-myrcenol, Lilial, Lyrat, Citronellol, Phenylethylalkohol,  $\alpha$ -Hexylzimaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylmylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl,  $\beta$ -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evermyl, Iraldein gamma, Phenylelessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als **Farbstoffe** können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "**Kosmetische Färbemittel**" der Farbstoff-

kommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von O/W-Mikroemulsionen, enthaltend

- (a) Ölkörper,
- (b) Fettsäurepolyglycolestersulfate und
- (c) UV-Lichtschutzfilter.

zur Herstellung von Sonnenschutzmitteln.



## Beispiele

Die erfindungsgemäßen OW-Mikroemulsionen R1 bis R6 wurden in einem Kaltverfahren hergestellt. Dazu wurden die Ölkörper zusammen mit den öllöslichen bzw. öldispersierbaren UV-Lichtschutzfiltern und den Emulgatoren in Wasser emulgiert; wachsartige Komponenten wurden aufgeschmolzen und bei leicht erhöhter Temperatur eingearbeitet, wasserlösliche bzw. wasserdispersierbare UV-Filter zusammen mit der wässrigen Phase eingebracht. Es wurden wasserklare Mikroemulsionen erhalten. Die Transmission der Emulsionen wurde photometrisch bei 650 nm bestimmt. Die Beurteilung der Stabilität erfolgte nach einer Lagerung von 12 Wochen bei 40 °C. Hierbei bedeuten (+++) = keine Phasentrennung/Sedimentation und (++) keine Phasentrennung/geringfügige Trübung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

**Tabelle 1**  
OW-Mikroemulsionen

Komponente / Performance	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Laurinsäure+1EO-sulfat-Natriumsalz	12,0	6,0	4,0	6,0	6,0	3,0
Sodium Coco Monoglycerol Sulfate	-	6,0	-	-	2,0	-
Sodium Laureth Sulfate	-	-	2,0	3,0	-	4,0
Dodecyl Polyglucose	-	-	6,0	3,0	4,0	5,0
Glyceryl Oleate	6,0	-	-	-	-	-
Octyldodecanol	3,0	15,0	-	-	-	15,0
Dicaprylyl Ether	-	15,0	-	-	-	20,0
Decyl Oleate	-	-	35,0	-	-	-
Caprylic/Capric Triglyceride	-	-	-	35,0	-	-
Cetearyl Isononanoate	-	-	-	-	35,0	-
Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester	5,0	9,0	-	-	-	-
Methylbenzylidencampher	-	-	5,0	-	-	-
Octyl Triazone	-	-	-	5,0	-	-
Titane Dioxide	-	-	-	-	5,0	-
Tocopherol	-	-	-	-	-	10,0
Wasser	ad 100					
<b>Lagerstabilität</b>	++	++	++	++	+++	+++
<b>Transmission [%]</b>	92	90	90	92	95	95

## Patentansprüche

---

1. Sonnenschutzmittel, enthaltend
  - (a) Ölkörper,
  - (b) Fettsäurepolyglycolestersulfate und
  - (c) UV-Lichtschutzfilter.
  
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Ölkörper enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Guerbetalkoholen auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, Estern von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, Estern von verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>-Carbonsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, Estern von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, Estern von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceriden auf Basis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fettsäuren, flüssigen Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, Estern von C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, Estern von C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Ölen, verzweigten primären Alkoholen, substituierten Cyclohexanen, linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholcarbonaten, Guerbetcarbonaten, Estern der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoholen, Dialkylethern, Ringöffnungsprodukten von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, aliphatischen bzw. naphthenischen Kohlenwasserstoffen sowie Siliconölen.
  
3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Emulgator-komponente Fettsäurepolyglycolestersulfate der Formel (I) enthalten,



in der R<sup>1</sup>CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, x für Zahlen von durchschnittlich 1 bis 3 und AO für einen CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O- und/oder CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-Rest und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht

4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Emulgatorkomponente weiterhin Monoglycerid(ether)sulfate der Formel (II) enthalten,



in der  $\text{R}^2\text{CO}$  für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, a, b und c in Summe für 0 oder für Zahlen von 1 bis 30 und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht.

5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Emulgatorkomponente weiterhin Alkylethersulfate der Formel (III) enthalten,



in der  $\text{R}^3$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, m für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht.

6. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Emulgatorkomponente weiterhin Alkyl- und Alkenyloligoglykoside der Formel (IV) enthalten,



in der  $\text{R}^4$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

7. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie UV-Lichtschutzfilter enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von 3-Benzylidencampher und dessen Derivaten, 4-Aminobenzoesäurederivaten, Estern der Zimtsäure, Estern der Salicylsäure, Derivaten des Benzophenons, Estern der Benzalmalonsäure, Triazinderivaten, Propan-1,3-dionen, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Salzen, Sulfonsäurederivaten von Benzophenonen, Sulfonsäurederivaten des 3-Benzylidencamphers, sowie Benzoylmethanderivaten.
8. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als UV-Lichtschutzfilter feindisperse Metalloxide bzw. Salze enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk) und Bariumsulfat.
9. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als UV-Lichtschutzmittel Antioxidantien enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Superoxid-

Dismutase, Tocopherolen (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C).

10. Verwendung von O/W-Mikroemulsionen, enthaltend

- (a) Ölkörper,
- (b) Fettsäurepolyglycolestersulfate und
- (c) UV-Lichtschutzfilter.

zur Herstellung von Sonnenschutzmitteln.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No  
PCT/EP 98/05186

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 A61K7/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 264 703 A (TIOXIDE SPECIALTIES) 8 September 1993 see claims 1,2	1,8,10
P,A	DE 196 32 043 A (HENKEL) 12 February 1998 see claims 1-3,10	1,2,6,8, 10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 November 1998

Date of mailing of the international search report

04/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bellingen, I

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05186

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2264703 A	08-09-1993	AT 170743 T	15-09-1998
		AU 658967 B	04-05-1995
		AU 3205593 A	02-09-1993
		CA 2088300 A	30-08-1993
		DE 69320848 D	15-10-1998
		EP 0559319 A	08-09-1993
		JP 6039271 A	15-02-1994
		US 5443759 A	22-08-1995
		US 5516457 A	14-05-1996
		ZA 9300893 A	13-09-1993
DE 19632043 A	12-02-1998	NONE	

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Int. des Aktenzeichen

PCT/EP 98/05186

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 A61K7/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 264 703 A (TIOXIDE SPECIALTIES) 8. September 1993 siehe Ansprüche 1,2	1,8,10
P,A	DE 196 32 043 A (HENKEL) 12. Februar 1998 siehe Ansprüche 1-3,10	1,2,6,8, 10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
  - "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
  - "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
  - "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
  - "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
  - "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abchlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
13. November 1998	04/12/1998
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Van Bellingen, I

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05186

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2264703 A	08-09-1993	AT 170743 T	15-09-1998
		AU 658967 B	04-05-1995
		AU 3205593 A	02-09-1993
		CA 2088300 A	30-08-1993
		DE 69320848 D	15-10-1998
		EP 0559319 A	08-09-1993
		JP 6039271 A	15-02-1994
		US 5443759 A	22-08-1995
		US 5516457 A	14-05-1996
		ZA 9300893 A	13-09-1993
DE 19632043 A	12-02-1998	KEINE	